

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXIV. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2011. november 2-4.

Szerkesztették

Laufer Noémi

SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

ISBN 978 963 315 062 7

EGY DIELEKTROMOS RELAXÁCIÓS SPEKTROSKÓPIAI MÉRŐRENDSZER ÖSSZEÁLLÍTÁSA ÉS ALKALMAZÁSA EGY RÉTEGES KETTŐS HIDROXID REHIDRATÁCIÓS FOLYAMATAINAK TANULMÁNYOZÁSÁRA

**Bugris Valéria¹, Haspel Henrik¹, Kukovecz Ákos¹, Kónya Zoltán¹, Pálinkó
István², Sipos Pál³**

*Szegedi Tudományegyetem, ¹Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, ²Szerves Kémiai
Tanszék³Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged*

Az elmúlt időszakban kiépítettünk egy olyan rendszert, amellyel képesek vagyunk a dielektromos méréseket rutinszerűen végezni nagyon széles hőmérséklettartományban, 77 és 298 K között. A mért spektrumok hőmérsékleti hibája kisebb, mint akár $\pm 0,5$ K. A hőmérséklet nagypontosságú mérését platina ellenálláshőmérővel oldottuk meg, amelyet egy legalább 40 mol% vizet tartalmazó glicerin-víz oldat dielektromos relaxációs spektroszkópiás mérésével kalibráltam. Ezután Ca_3Fe réteges kettős hidroxid rehidratációs folyamatainak dielektromos jellemzését kezdtem el a mérőrendszer segítségével.

Bevezetés

A dielektromos relaxációs spektroszkópia (DRS) olyan módszer, amely gerjesztésként 10^{-6} - 10^{11} Hz közötti frekvenciájú váltakozó elektromos teret használva térképezi fel az anyagok frekvenciafüggő elektromos/dielektromos tulajdonságait. A technika széles körben alkalmazott módszer, amely sokféle folyamat tanulmányozására használható fel, úgymint a fázisátmenetek fizikája, kristályrács-dinamika, klaszterdinamika, elektron-, és iontranszport, félvezetők mágneses szennyezése, nehéz fermion félvezetők és átmeneti fémek tanulmányozása.

Az anyagok dielektromos válaszának jellemzésekor kiemelhetjük az elektromos polarizáció fizikai leírásából, így fenomenologikusan értelmezhetjük a nyert kísérleti adatokat. A mért jellemzőket ezután a dielektromos relaxáció molekuláris elmélete segítségével köthetjük az anyag mikroszkopikus tulajdonságaihoz. Ilyen például a molekulák, molekularészletek translációs, rotációs mozgása, illetve diffúziója.

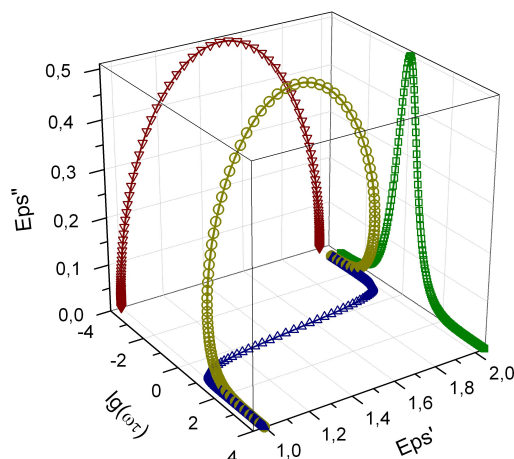
A DRS-ben leggyakrabban az anyagi minőségtől függő ún. komplex permittivitást használjuk [1,2]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau};$$

ahol $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ a relaxáció ereje, ε_s a minta valós permittivitása kisfrekvenciás, ε_∞ pedig nagyfrekvenciás határesetben, ω a mérési körfrekvencia τ a karakterisztikus idő i az imaginárius egység.

Az 1. ábra a normált Debye-egyenlet ($\Delta\varepsilon = 1$, $\varepsilon_\infty = 1$) lefutását szemlélteti. A komplex függvény projekciója a frekvenciatengely és a valós rész tengelye által kifeszített síkra egy diszperziós görbét ír le, míg a frekvencia-, és a képzetes tengely által kivetített síkra vett projekciójakor a karakterisztikus frekvenciánál ($\omega = 1/\tau$) egy csúcs jelenik meg. A permittivitás valós és képzetes tengelyei által kifeszített síkra vett projekció a Debye-egyenlet esetében egy tökéletes félkört ír le. Mindhárom projekció, illetve maga a komplex függvény ugyanazt az információt hordozza.

1. ábra: A komplex Debye-egyenlet lefutása a megfelelő projekciókkal



A Debye-egyenlet levezetésekor alkalmazott szigorú feltételek csak a legritkább esetekben teljesülnek. Ha feltételezzük, hogy a vizsgált folyamatot egy relaxációs idő, a polarizáció felfutását, illetve lecsengését azonban nyújtott exponenciális függvény jellemzi, akkor az úgynevezett Kohlrausch-Williams-Watts [3,4] relaxációs függvényhez jutunk. Ha azonban a polarizáció változása tisztán exponenciális, és a relaxációs időnek valamilyen eloszlása van, akkor a folyamatokat a Debye-egyenlet megfelelően paraméterezett változataival írhatjuk le. A kiszélesedés típusa jellemző az azt létrehozó folyamatokra. Ez lehet szimmetrikus, ekkor a Cole-Cole [5] egyenletet, vagy aszimmetrikus, ekkor a Davidson-Cole [6,7] egyenletet használhatjuk. Ha mindkét típusú kiszélesedés fellép, akkor az anyagot a Havriliak-Negami relaxációs egyenlettel [8,9] jellemezhetjük.

Ha számottevő vezetéssel rendelkező heterogén minta dielektromos jellemzését kísérjük meg. Egy új és igen nagy intenzitású dielektromos relaxáció megjelenését tapasztalhatjuk, ez az úgynevezett Maxwell-Wagner-Sillars polarizáció [10,11,12]. Ehhez hasonlóan a gátolt töltésátadás eredményeként (az elektród-minta határfelületen) fellép az elektródpolarizáció. A folyamat két elektromos kettősréteg megjelenését eredményezi, mely a mintával sorba kötött kapacitásként értelmezhető. Ekkor az anyagot vezetési és elektródpolarizációs tagokkal kibővített Havriliak-Negami egyenlettel tudjuk jellemezni, figyelembe véve az egyes paraméterek hőmérsékletfüggését az egyenlet a következő [13]:

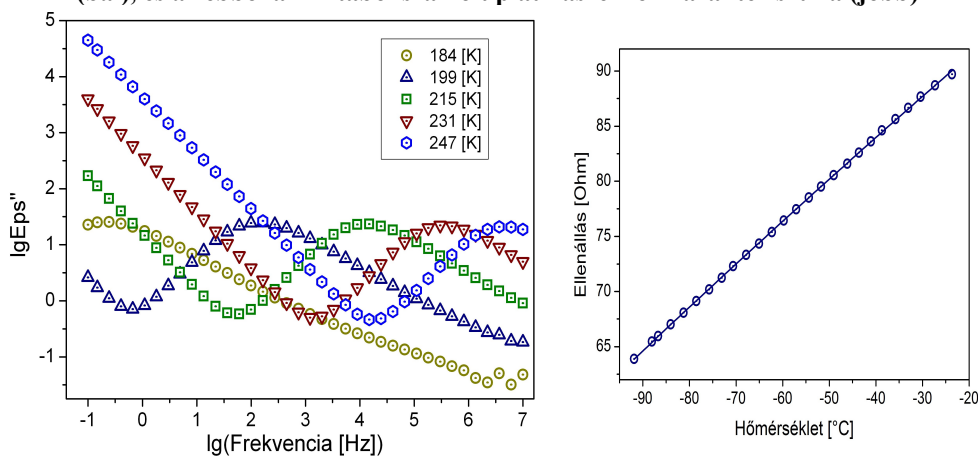
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty}(T) + \sum_N \frac{\Delta\varepsilon(T)}{\left[1 + (i\omega\tau(T))^{\alpha(T)}\right]^{\beta(T)}} - i \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega S} \right) + \frac{A}{\omega S};$$

ahol A az elektródpolarizáció nagyságát, S a vezetés típusát jellemző paraméter, σ_0 a minta fajlagos vezetése $\omega \rightarrow 0$ esetben, N a spektrumban lévő csúcsok száma. A legerősebb hőmérsékletfüggése τ -nak és $\Delta\varepsilon$ -nak van. A relaxációs idő hőmérsékletfüggése gyakran az Arrhenius-egyenlettel [14] jellemezhető.

A mérőrendszer összeállítása

Mivel nem állt rendelkezésünkre olyan nagy teljesítményű szabályozható kriosztát, sem olyan kalibrált hőmérő, mely a szükséges tartományt képes lefedni, a problémát egyszerű eszközökkel igyekeztünk megoldani. A nagypontosságú ($\pm 0,5$ K) hőmérsékletmérést egy nagy hőkapacitású, és alacsony hőátadási együtthatójú mintatartó alkalmazásával és platina ellenálláshőmérővel végeztük el, amelyet egy 60 mol% glicerín-víz oldat dielektromos relaxációs spektroszkópiás mérésével kalibráltuk (2. ábra).

2. ábra: 60 mol% glicerínoldat dielektromos spektruma öt különböző hőmérsékleten (bal), és az ebből a mintából számolt platinaszenzor karakterisztika (jobb)



1. táblázat: Az 55 mol%-os glicerínoldat főrelaxációjának paraméterei: az irodalmi értékek összehasonlítása az általunk kalibrált rendszerben mértekkel

	Irodalmi érték	Mért érték	Relatív eltérés
D	22,7	22,7	rögzítve
T_v	113,3	112,89	0,36%
$\ln T_v$	-36,3	-36,27	0,083%

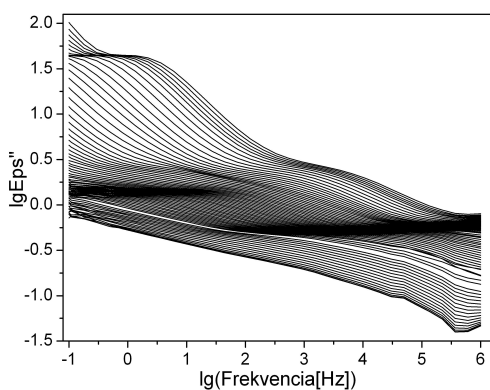
A kalibrációt az 55 mol%-os glicerínoldat segítségével ellenőriztük úgy, hogy az oldat spektrumaihoz tartozó platina ellenállásértékeket a kalibrálás során kapott paraméterekkel számoltuk hőmérsékletté. Az 1. táblázat adataiból jól látható, hogy számolt értékeink az irodalmiakkal jól egyeznek, azaz a kalibráció a tervezettnél megfelelően sikerült.

A Ca_3Fe réteges kettős hidroxid rehidratációs folyamatainak vizsgálata mély hőmérsékleteken

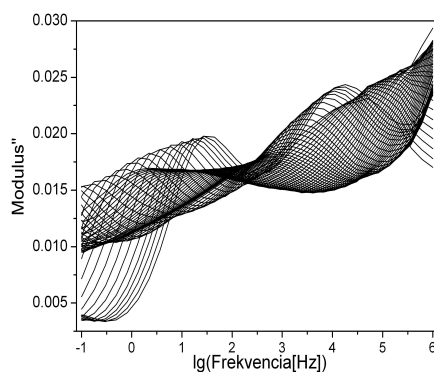
A mérőrendszer összeállítása után "valódi" kémiai probléma vizsgálatába kezdünk.

A csoport behatóan tanulmányozza az anioncserélő tulajdonságokkal is rendelkező réteges kettős hidroxidok családját, különös tekintettel a az alkáli földfém-vas(III) réteges kettős hidroxidokra [15]. Ezek az anyagok is rendelkeznek azzal a réteges kettős hidroxidokra általánosan jellemző tulajdonsággal, hogy hőkezelés hatására a réteges szerkezet összeomlik, de újra hidratálható, amikor is a réteges szerkezet szinte változatlan formában visszaáll. Ennek során vízmolekulák lépnek be az anyag különféle pozícióiba. Itt a vízmolekulák más-más fizikai-kémiai környezetbe kerülnek, megkötődésük erőssége nem egyforma, így például az egyensúlyi helyzetük körüli mozgásuk nem egyformán gátolt. Minden erre érzékeny spektroszkópai módszer így alkalmas lehet a rehidratációs folyamat követésére. A dielektromos relaxációs spektroszkópia pontosan egy ilyen módszer. Kontrollált körülmények közötti rehidratáláskor kapott spektrumok direkt információt adhatnak a különféle helyzetű vízmolekulákról, ha a méréseket mély hőmérsékleteken kezdjük (115 K), és a minta felmelegedését szabályozzuk (2,5 K-es lépésközz). Ilyen méréseket mutat be a 3(a) ábra, és részleges feldolgozásukat a 3(b) és (c) ábrák. A háromféle pozícióban lévő vízmolekulák relaxációs idejét a 3(d) ábrán mutatjuk fel. Mivel a spektrumok feldolgozottsága egyelőre csak a 165 K-195 K tartományt öleli fel, így, egyelőre csak annyit mondhatunk. Hogy háromféle vízmolekulát látunk, amelyek egyenként kötődési erősségük növekvő sorrendjében, az anyag külső felületén, a rétegek közötti térben illetve a rétegben kötve helyezkednek el.

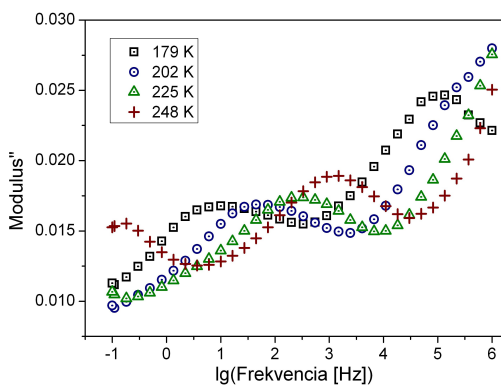
3. ábra: A permittivitás a), és a hozzá tartozó modulus b) képzetes részének változása (0,1–10⁶ Hz frekvenciatartományba n) a hőmérséklet emelkedésével 115 K-től (legalsó spektrum) 279 K-ig (legfelső spektrum) 2,5 K-es lépésközzel Ca_3Fe réteges kettős hidroxid esetén, illetve a relaxációk hőmérsékletfüggése d)



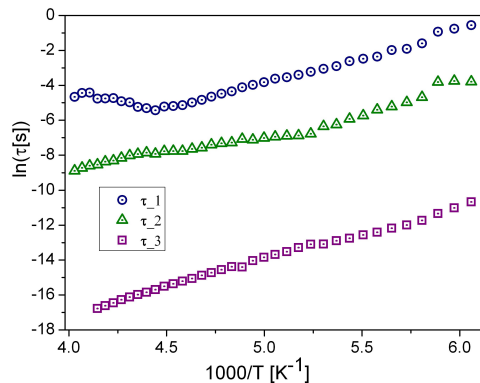
(a)



(b)



(c)



(d)

Irodalomjegyzék

- [1] Debye P., Polar molecules. Chemical catalog, reprinted by Dover (1929)
- [2] B. Nagy S., Dielektrometria, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1970)
- [3] Kohlrausch R., Ann. Phys., 12 393 (1847)
- [4] Williams G., Watts D.C., J. Chem. Soc. Faraday Trans II, 68 1045 (1970)
- [5] Cole K.S., Cole R.H., J. Chem. Phys., 9 341 (1941)
- [6] Davidson D.W., Cole R.H., J. Chem. Phys. 18 1417 (1950)
- [7] Davidson D.W., Cole R.H., J. Chem. Phys. 19 1484 (1951)
- [8] Havriliak S., Negami S., J. Polym. Sci. C, 16 99 (1966)
- [9] Havriliak S., Negami S., Polymer, 8 161 (1967)
- [10] Maxwell J.C., Electricity and magnetism, Clarendon Press, Oxford, (1892)
- [11] Wagner, K.W., Arch. Elektrotech., Berlin 2 371 (1914)
- [12] Sillars R.W., J. Inst. Eng. 80 378 (1937)
- [13] Schönhals A., Novocontrol Technologies Gmbh & Co. KG, Application Note Dielectrics I., (1998)
- [14] Atkins P.W., Fizikai Kémia III. Változás, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, (1998)
- [15] Sipiczki, M., Srankó, D.F., Kukovecz, Á., Kónya, Z., Sipos, P., Pálinkó, I., Chem. Pap. 65 840 (2011)